Aula 14

PRÁTICA 04 - DETERMINAÇÃO DA DUREZA TOTAL E TEOR DE CÁLCIO E MAGNÉSIO EM ÁGUA

METAS

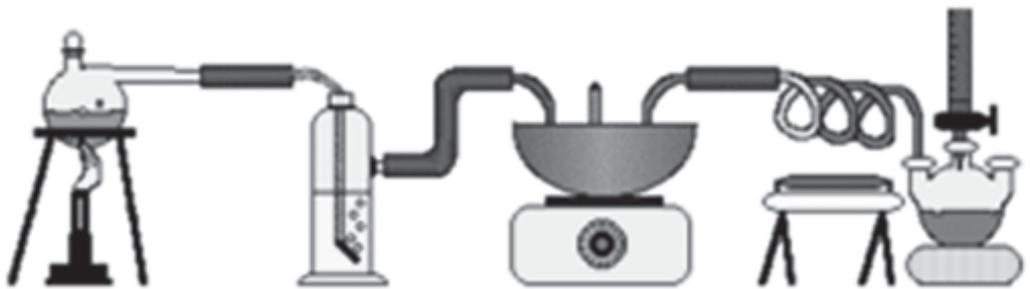
Familiarizar com as técnicas de preparo e padronização de solução de edta;
determinar a dureza total e o teor de cálcio e magnésio em água.

OBJETIVOS

Ao final desta aula, o aluno deverá:
realizar a preparação e padronização de uma solução de EDTA utilizando os materiais adequados para este procedimento;
determinar a dureza total em amostra de água;
determinar o teor de cálcio e magnésio em amostra de água.

PRÉ-REQUISITOS

Saber os fundamentos da titulometria de complexação.

(Fonte: http://www.ufpa.br)

INTRODUÇÃO

Na última aula foi preparada e padronizada uma solução de nitrato de prata, usando cloreto de sódio como padrão primário e cromato de potássio como indicador do ponto final da titulação. Em seguida foi determinado o teor de cloreto em amostras de soro fisiológico, utilizando dois métodos argentimétricos diferentes, o direto (Método de Mohr) e o indireto (Método de Fajans).

Ao longo desta aula, discutiremos os princípios da volumetria de complexação e faremos o preparo e a padronização de uma solução de EDTA. Na padronização será empregado carbonato de cálcio como padrão primário. O ponto final será detectado pela mudança de coloração do negro de eriocromo T (ério T) de vermelho para azul. Em seguida a solução de EDTA foi empregada na determinação da dureza e do teor de cálcio e magnésio em amostra de água. Na determinação da dureza o ério T foi empregado como indicador, enquanto que na determinação do cálcio foi usada a murexida. O magnésio foi determinado por diferença.

Carbonato de cálcio ($CaCO_3$), o principal componente do calcário (Fonte: http://upload.wikimedia.org).

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

A titulometria com formação de complexos ou complexometria, compreende as reações que envolvem que envolvem um íon metálico e um agente ligante multidentado com formação de um complexo suficientemente estável. A complexona mais importante é o etilenodiaminotetracético (EDTA), um ligante hexadentado capaz de coordenar-se com o íon metálico através dos dois átomos de nitrogênio e mais quatro grupos carboxílicos. Devido a esse elevado número de grupos complexantes, o EDTA reage sempre na proporção 1:1 com íons metálicos não acontecendo nenhum tipo de composto intermediário. O EDTA tem diversas aplicações tal como a que vamos estudar nesta aula: determinação da dureza total e teor de cálcio e magnésio em água. Lembre-se que o equilíbrio de complexação de íons metálicos com EDTA depende do pH do meio, pois a espécie ativa (Y^{4-}) se encontra na forma predominantes em pH alcalino. Na complexometria com EDTA, os indicadores têm sentido diferente dado aos indicadores ácido-base. Eles também são agentes quelantes, mas complexam de forma seletiva, quando não específica a determinados íons sob determinadas condições, ao contrário do EDTA. O ponto final é acusado mediante a mudança de cor devido a passagem do complexo ao seu estado livre.

O índice de dureza da água (soma das concentrações dos íons polivalentes, geralmente atribuída a presença de cálcio e magnésio) é um dado usado para avaliar a sua qualidade. Ainda não se demonstrou efeitos adversos da dureza sobre a saúde humana, porém a água dura não espuma em presença de uma solução de sabão, causa corrosão e perda de eficiência na transmissão de calor em caldeiras e sistemas de refrigeração.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Antes de partir para determinação, precisamos preparar as soluções que serão utilizadas:

a) Solução de EDTA: Dissolver 1,862g do sal sódico de $Na_2H_2Y.2H_2O$ previamente seco em estufa a 70-80 °C durante 2h, em água e completar até 500 mL de água em uma proveta. Guardar em um frasco de polietileno;

b) Solução padrão de $CaCO_3$: Secar 2 g do padrão primário $CaCO_3$ em estufa a 110°C por 1 hora e esfriar em dessecador. Pesar acuradamente 0,20 a 0,25 g do $CaCO_3$ e transferir para erlenmeyer. Cuidadosamente adicione 5 mL de HCl concentrado. Após dissolução, adicionar 50 mL de água destilada. Ferver por 5 min. para remover CO_2. Transferir a solução para balão volumétrico de 500 mL e completar o volume. Rotular.

Como a solução de EDTA não atende aos requisitos de padrão primário, a padronização deve ser realizada. Para isso você deverá:
a) Pipetar alíquotas de 25 mL da solução de $CaCO_3$ preparada para erlenmeyer de 250 mL, adicionar 2mL de tampão amoniacal pH 10 em cada frasco;
b) Adicionar 1mL de trietonolamida;
c) Adicionar em cada frasco 3 gotas de Ério T;
d) Titular com a solução de EDTA até mudança de cor (vermelho vinho $\Rightarrow$ azul).

DETERMINAÇÃO DA DUREZA TOTAL (CÁLCIO + MAGNÉSIO) EM ÁGUA

a) Pipetar 3 alíquotas de 50 mL de água e transferir para erlenmeyer de 250 mL;
b) Adicionar 2mL de tampão amoniacal pH 10;
c) Adicionar 1mL de trietonolamida;
d) Adicionar em cada frasco 3 gotas de Ério T;
e) Titular com a solução de EDTA até mudança de cor (vermelho vinho $\Rightarrow$ azul);
f) Expressar o resultado em mg de $CaCO_3$/L;
g) Fazer um branco colocando água destilada no lugar da amostra.

DETERMINAÇÃO DE CÁLCIO EM ÁGUA

a) Pipetar 3 alíquotas de 50 mL de água e transferir para erlenmeyer de 250 mL;
b) Adicionar 2 mL de tampão amoniacal pH 12;
c) Adicionar 1mL de trietonolamida;
d) Adicionar em cada frasco alguns mg de dispersão sólida de murexida;
e) Titular com a solução de EDTA até mudança de cor (vermelho Þ lilás);
f) Expressar o resultado em mg de Ca^{2+}/L;
g) Fazer um branco colocando água destilada no lugar da amostra.

Por diferença calcular o teor de Mg e expressar em mg de Mg^{2+}/L.

As determinações devem ser efetuadas em triplicata. A titulação deve ser conduzida lentamente, gota a gota, controlando o fluxo do titulante contido na bureta com a mão esquerda. Os resultados devem ser expressar em termos de intervalo de confiança a 95%.

CONCLUSÃO

Nesta aula foram apresentados os princípios da volumetria de complexação. A solução de EDTA foi preparada pela dissolução do sal sódico de $Na_2H_2Y.2H_2O$ e sua padronização foi feita com carbonato de cálcio, já que o EDTA não é padrão primário. O ério T foi o indicador escolhido para a visualização do ponto final da titulação de padronização do EDTA e da determinação da dureza em água. A murexida foi o indicador escolhido na determinação do cálcio em água.

RESUMO

A titulação de complexação baseia-se na reação entre o analito e o titulante para formar um íon complexo. Para a determinação do ponto final são usados indicadores coloridos para íons metálicos (indicadores metalocrômicos). A solução de EDTA é preparada pela dissolução sal disódico em água. A padronização é feita usando carbonato de cálcio como padrão primário. Na detecção do ponto final é empregado o ério T como indicador. A solução de EDTA padronizada foi empregada na determinação da dureza e o cálcio em água. O teor de magnésio é determinado por diferença ente a dureza e o teor de cálcio em água.Todas as determinações são efetuadas em triplicata para o cálculo das variáveis estatísticas.

PRÓXIMA AULA

AULA 14: PRÁTICA 05 - Determinação de cloro ativo em água sanitária e determinação iodométrica de ácido ascórbico.

AUTO-AVALIAÇÃO

1. O EDTA é o agente complexante mais empregado na volumetria de complexação por ser barato e reagir na proporção um pra um com cátions metálicos. Um inconveniente na sua aplicação é o controle de pH. Como podemos resolver isso? Explique esse emprego detalhando uma aplicação prática.
2. Descrever o princípio de aplicação dos indicadores metalocrômicos.
3. Porque na determinação do cálcio em água foi empregada para a visualização do ponto final a murexida e não o ério T?

4. Um laboratório de análise ambiental recebeu uma amostra de água mineral para determinação da sua dureza. O químico responsável pela análise tomou uma alíquota de 25 mL e titulou com solução de EDTA, requerendo 1,55mL. Paralelo a isso 25mL de uma solução de $CaCO_3$ 0,01036mol/L foi titulada com a solução de EDTA, requerendo 25,15mL. Qual a dureza da água em mg/L de $CaCO_3$?
5. Um químico promoveu uma reação entre uma solução 0,0020mol/L de Mg^{+2} e uma solução de EDTA 0,1520 mol/L. Sabe-se que a constante de estabilidade do complexo formado é igual a $4{,}90x10^8$ e que o pH do meio é aproximadamente 11. Determine:
a) a equação que representa a reação,
b) a concentração de todas as espécies presentes em solução.

REFERÊNCIAS

BACCAN, N.; DE ANDRADE, J. C.; GODINHO, O. E. S.; BARONE, J. S. **Química Analítica Quantitativa Elementar**. 3 ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2001.
CHRISTIAN, G. D. **Analytical chemistry**. 5 ed. EUA: Ed. John Wiley & Sons, Inc., 1994.
HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa**. 7 ed. Tradução de Bordinhão, J. [et al.]. Rio de Janeiro: LTC, 2008.
SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**. Tradução da 8 ed. americana. São Paulo: Ed. Thomson, 2007.

Aula 15

PRÁTICA 05 - DETERMINAÇÃO DE CLORO ATIVO EM ÁGUA SANITÁRIA E DETERMINAÇÃO IODOMÉTRICA DE ÁCIDO ASCÓRBICO

METAS

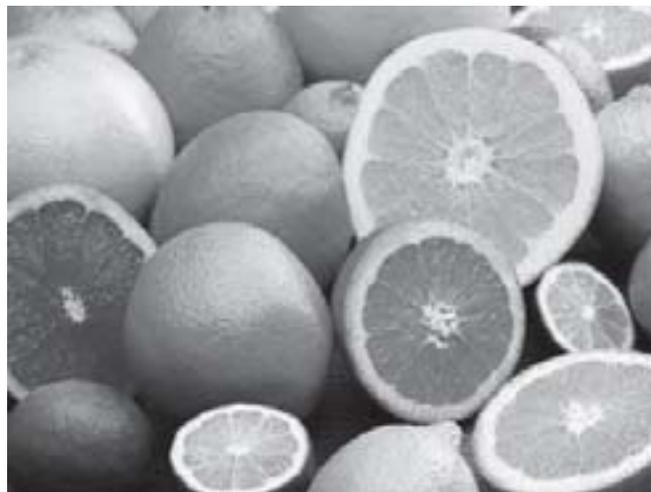
Familiarizar com as técnicas de preparo e padronização de solução de tiossulfato de sódio;
familiarizar com as técnicas de preparo e padronização de solução de iodo;
determinar o teor de cloro ativo em água sanitária;
determinar o teor de ácido ascórbico em comprimidos de vitamina c.

OBJETIVOS

Ao final desta aula, o aluno deverá:
realizar a preparação e padronização de uma solução de tiossulfato utilizando os materiais adequados para este procedimento;
realizar a preparação e padronização de uma solução de iodo utilizando os materiais adequados para este procedimento;
determinar o teor de cloro ativo em água sanitária; e
determinar o teor de ácido ascórbico em comprimidos de vitamina C.

PRÉ-REQUISITOS

Saber os fundamentos da titulometria de oxidação e redução.

(Fontes: 1- http://www.emforma.net; 2- http://2.bp.blogspot.com)

INTRODUÇÃO

Na última aula foi preparada e padronizada uma solução de EDTA, usando carbonato de cálcio como padrão primário e ério T como indicador do ponto final da titulação. Em seguida foi determinado a dureza (Ca+Mg) e cálcio em amostras de água, usando ério T e murexida como indicador, respectivamente. O magnésio foi determinado por diferença entre a dureza e o teor de cálcio.

Ao longo desta aula, discutiremos os princípios da volumetria de oxidação e redução e faremos o preparo e a padronização de uma solução de tiossulfato de sódio (Na2S2O3) e de uma solução de iodo. A padronização do Na2S2O3 será feita com iodo. O ponto final será detectado pela mudança de coloração do amido de azul para verde. Em seguida a solução de Na2S2O3 foi empregada na determinação do teor de cloro ativo em água sanitária. Na padronização do iodo será feita com a solução padronizada de Na2S2O3. O ponto final será detectado pela mudança de coloração. Em seguida a solução de iodo foi empregada na determinação do teor de ácido ascórbico em comprimidos de vitamina C.

(Fonte: http://z.about.com).

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

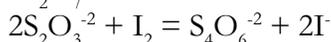
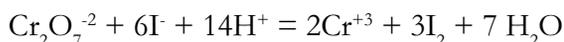
Os métodos podem ser classificados em métodos de oxidação e redução conforme utilizem soluções padrões de agentes oxidantes ou redutores. Os mais importantes métodos volumétricos de oxidação são os baseados no uso de soluções padrões de permanganato e dicromato de potássio, iodo etc.

As titulações com iodo são as mais importantes porque titula tanto agentes oxidantes quanto redutores e tem sua flexibilidade devido ao potencial de oxidação di sistema iodo/iodeto possuir um valor intermediário. A titulação com iodo compreende dois tipos: iodimetria (direto) e iodometria (indireto). O método direto (iodimetria) utiliza solução padrão de iodo em iodeto de potássio (espécie reativa I_3^-) para titular substâncias facilmente oxidáveis; geralmente são realizadas em meio neutro ou ligeiramente alcalino para favorecer a hidrólise do iodo e evitar a decomposição do amido. No método indireto (iodometria) um excesso de iodeto de potássio é adicionado a uma solução de agente oxidante para garantir a formação de I_2, que será titulado com tiossulfato de sódio em presença de amido como indicador.

O ponto final das titulações oxidimétricas pode ser determinado com o auxílio de indicadores de óxido-redução adequado a cada caso ou ainda por indicadores específicos como o amido.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Antes de partir para as aplicações dos métodos volumétricos com iodo, é necessário preparar e padronizar a solução de tiossulfato de sódio, $Na_2S_2O_3.5H_2O$ (MM = 248g g/mol). Para tanto você deverá:
a) Pesar aproximadamente 12,5 g de $Na_2S_2O_3.5H_2O$;
b) Dissolver o sal em ≅ 300 mL de água destilada fria, previamente fervida e adicionar 0,5 mL de clorofórmio;
c) Completar o volume de 500 mL com água destilada fervida e fria;
d) Guardar a solução em frasco escuro e limpo. Rotular.

Como a solução de tiossulfato não atende aos requisitos de padrão primário, a padronização deve ser realizada. Os equilíbrios envolvidos são:

$Cr_2O_7^{-2} + 6I^- + 14H^+ = 2Cr^{+3} + 3I_2 + 7\ H_2O$
$2S_2O_3^{-2} + I_2 = S_4O_6^{-2} + 2I^-$
Para isso você deverá:
a) Pesar com precisão 0,2000 g a 0,2100 g de $K_2Cr_2O_7$ ($MM_{K2Cr2O7}$ =294 g/mol e Meq=294/6) previamente dessecado em estufa a 200-250°C durante 30 minutos);
b) Transferir para erlenmeyer de 250 mL;
c) Dissolver em ≅ 50 mL de água destilada;

d) Adicionar 2 g de iodeto de potássio dissolvido em 30 ml de água destilada;
e) Adicionar 8 mL de HCl concentrado e homogeinizar. Rotular;
f) Titular o iodo liberado com a solução padronizada de $Na_2S_2O_3$ até mudar de cor (marrom para amarelo-esverdeado). Nesse ponto adicionar 3mL de solução de amido e continuar titular ate a coloração mudar de azul para verde.

DETERMINAÇÃO DE CLORO ATIVO EM ÁGUA SANITÁRIA

a) Transferir 25 mL da amostra para balão de 250 mL;
b) Retirar três alíquotas e colocar em erlermeyer distintos;
c) Adicionar 2 g de iodeto de potássio dissolvido em 30 mL de água destilada;
d) Adicionar 8 mL de HCl concentração e homogeinizar;
e) Titular o iodo liberado com a solução padronizada de $Na_2S_2O_3$ até mudar de cor (marrom para amarelo-esverdeado). Nesse ponto adicionar 3mL de solução de amido e continuar titular ate a coloração mudar de azul para verde.

PREPARO E PADRONIZAÇÃO DA SOLUÇÃO DE IODO

PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO DE IODO 0,03 MOL/L

a) Pesar ≅ 20 g de iodeto de potássio (KI);
b) Transferir para béquer de 100 mL;
c) Diluir em ≅ 25 mL;
d) Pesar ≅ 3,8 g de iodo puro (I_2) em um vidro de relógio;
e) Transferir para béquer que contém o KI;
f) Transferir todo o conteúdo do béquer para um frasco escuro de 1L;
g) Diluir até ≅ 1L;
h) Homogeinizar a solução. Rotular.

PADRONIZAÇÃO DA SOLUÇÃO DE IODO @ 0,03 MOL/L COM A SOLUÇÃO $NA_2S_2O_3$ 0,1 MOL/L

a) Transferir 50 mL de solução iodo para um erlenmeyer;
b) Titular com uma solução padronizada de $Na_2S_2O_3$ 0,1 mol/L;
c) No final da titulação a cor torna-se levemente amarela, então se adiciona 2 mL de solução de amido 1%;
d) Prosseguir a titulação até a viragem;
e) Calcular a concentração da solução de iodo.

DETERMINAÇÃO DE ÁCIDO ASCÓRBICO (VITAMINA C) EM COMPRIMIDOS POR IODOMETRIA

a) Pesar 12 comprimidos de vitamina C;
b) Triturar e pesar uma amostra ente 0,75 a 0,80g da amostra (pulverizada);
c) Transferir para balão de 250 mL;
d) Transferir alíquotas de 25 mL desta solução para erlenmeyer;
e) Adicionar 5 mL de indicador de amido;
f) Titular até o aparecimento de cor azul;
g) Calcular a massa de vitamina C na alíquota e a % em comprimido.

As determinações devem ser efetuadas em triplicata. A titulação deve ser conduzida lentamente, gota a gota, controlando o fluxo do titulante contido na bureta com a mão esquerda. Os resultados devem ser expressar em termos de intervalo de confiança a 95%.

CONCLUSÃO

Nesta aula foram apresentados os princípios da volumetria de oxidação e redução. A solução de tiossulfato de sódio foi preparada e padronização com iodo. A solução de iodo foi preparada e padronizada com a solução padrão de $Na_2S_2O_3$. Os teores de cloro ativo e ácido ascórbico em vitamina C são determinados empregando solução padrão de $Na_2S_2O_3$e iodo, respectivamente. O amido foi o indicador escolhido para a visualização do ponto final das titulações.

RESUMO

A titulação de oxidação e redução baseia-se na reação de transferência de elétrons. Para a determinação do ponto final são usados auto-indicadores, indicadores específicos e indicadores de oxidação e redução. A solução de $Na_2S_2O_3$ é preparada pela dissolução sal em água. A padronização é feita usando iodo. Na detecção do ponto final é empregado o amido como indicador. A solução de $Na_2S_2O_3$ padronizada foi empregada na determinação do teor de cloro ativo em água sanitária. A solução de iodo é preparada pela dissolução de KI em água. A padronização é feita usando solução de $Na_2S_2O_3$ padronizada. Na detecção do ponto final é empregado o amido como indicador. A solução de iodo padronizada foi empregada na determinação do teor ácido ascórbico em vitamina C. Todas as determinações são efetuadas em triplicata para o cálculo das variáveis estatísticas.

AUTO-AVALIAÇÃO

1.Uma análise de uma amostra de água sanitária foi feita por um químico de uma indústria para determinação da concentração de cloro ativo (Cl_2). O analista procedeu da seguinte maneira. Tomou uma alíquota de 5 mL e diluiu para balão de 50ml com água destilada fervida. Em seguida, tomou uma alíquota de 25 mL dessa solução e titulou com solução de tiossulfato de sódio 0,1021mol/L, requerendo 15,55mL. Qual a % de cloro ativo na amostra de água sanitária?
2. Por que a solução de tiossulfato de sódio deve ser padronizada e como isso pode ser feito?
3. A volumetria de oxi-redução é ainda empregada em laboratórios de química para a determinação de oxigênio dissolvido em água e cloro ativo em água sanitária. Explique e exemplifique a iodometria e iodimetria.
4. Quais os tipos de indicadores empregados na titulometria de oxidação e redução? Exemplifique cada um.

REFERÊNCIAS

BACCAN, N.; DE ANDRADE, J. C.; GODINHO, O. E. S.; BARONE, J. S. **Química Analítica Quantitativa Elementar**. 3 ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2001.
CHRISTIAN, G. D. **Analytical chemistry**. 5 ed. EUA: Ed. John Wiley & Sons, Inc., 1994.
HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa**. 7 ed. Tradução de Bordinhão, J. [et al.]. Rio de Janeiro: LTC, 2008.
SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**. Tradução da 8 ed. americana. São Paulo: Ed. Thomson, 2007.